

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 6 [Individual Record of JP5134454A]

[Order This Patent](#) [Family Member\(s\)](#)JP5134454A ☐ 19930528 [FullText](#)**Title:** (ENG) MAGNETIC TONER**Abstract:** (ENG)

PURPOSE: To provide a magnetic toner ensuring a proper amt. of charges by triboelectric charge in an environment at low temp. and humidity even when applied to a high-speed machine and having excellent fixability and durability.

CONSTITUTION: This magnetic toner contains at least a binding resin and a magnetic substance and the binding resin is polyester obtd. by condensation- polymerizing a monomer compsn. contg. arom. dicarboxylic acid (A), a tri- or higher valent monomer (B), alkyl- or alkenylsuccinic acid, acid anhydride or lower monoalkyl ester thereof (C) and aliphatic diol (D).

Application Number: JP 32092791 A**Application (Filing) Date:** 19911108**Priority Data:** JP 32092791 19911108 A X;**Inventor(s):** UNNO MAKOTO ; UCHIYAMA MASAKI ; TAYA MASAOKI ; JO YOSHINOBU ; AKASHI YASUHISA**Assignee/Applicant/Grantee:** CANON KK**Original IPC (1-7):** G03G009087; G03G009083**Other Abstracts for Family Members:** DERABS C93-209460**Other Abstracts for This Document:** DERC93-209460

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

【物件名】

刊行物 3

刊行物 3

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-134454

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)IntCl. ⁵	版別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/083		7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 3 1 1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-320927
(22)出願日 平成3年(1991)11月8日

(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 海野 真
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 内山 正喜
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 田谷 真明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁性トナー

(57)【要約】

【目的】 高速機に適用した際にも、低温低湿環境下での摩擦帯電量が適正で、定着性、耐久性等に優れた磁性トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも結着樹脂と磁性体を含有する磁性トナーにおいて、該結着樹脂として

(A) 芳香族ジカルボン酸

(B) 3価以上の多価単量体

(C) アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステル

(D) 脂肪族ジオール

を有する単量体組成物を縮重合させたポリエステルを用いることを特徴とする磁性トナーである。

【添付書類】



(2)

特開平05-134454

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と磁性体を含有する磁性トナーにおいて、該結着樹脂として

(A) 芳香族ジカルボン酸

(B) 3価以上の多価単量体

(C) アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステル

(D) 脂肪族ジオール

を有する単量体組成物を縮重合させたポリエステルを用いることを特徴とする磁性トナー。

【請求項2】 前記単量体組成物中、成分(A)が50モル%以下、成分(B)が40モル%以下、成分(C)が10~25モル%、成分(D)が45~60モル%であることを特徴とする請求項1に記載の磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真法、静電記録法などに用いられるトナーに関し、特に絶縁性の磁性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報(米国特許第3,666,363号明細書)及び特公昭43-24748号公報(米国特許第4,071,361号明細書)等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力等により定着し、複写物を得るものである。

【0003】 静電潜像をトナーを用いて可視像化する現像方法も種々知られている。例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同第2,221,776号明細書に記載されているパウダークラウド法、ファープラシ現像法、液体現像法等、多数の現像法が知られている。これらの現像法において、特にトナー及びキャリアを主体とする現像剤を用いる磁気ブラシ法、カスケード法、液体現像法などが広く実用化されている。これらの方法はいずれも比較的安定に良画像の得られる優れた方法であるが、反面キャリアの劣化、トナーとキャリアの混合比の変動という2成分現像剤にまつわる共通の欠点を有する。

【0004】 かかる欠点を回避するため、トナーのみよりなる1成分現像剤を用いる現像方法が各種提案されているが、中でも、磁性を有するトナー粒子より成る現像剤を用いる方法に優れたものが多い。

【0005】 米国特許第3,909,258号明細書には電気的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒

状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電像に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の2成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を、記録体から普通紙などの最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという欠点を有している。

【0006】 静電的に転写をすることが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が遅い、現像画像の濃度が十分に得られない等の欠点を有しており、実用上困難である。

【0007】 高抵抗の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帯電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこれらの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく摩擦帯電が不十分となり易い、帯電したトナー粒子はスリーブとの間のクーロン力が強まりスリーブ上で凝集し易い、等の欠点を有しており、実用上困難であった。

【0008】 ところが、特開昭55-18656号公報等において、上述の欠点を除去した新規な現像方法が提案された。これはスリーブ上に磁性トナーをきわめて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを静電像にきわめて近接して現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上にきわめて薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしたこと、磁力によってトナーを支持し、かつ磁石とトナーを相対的に移動させることによりトナー粒子相互の凝集をとくとともにスリーブと十分に摩擦せしめていること、トナーを磁力によって支持し、またこれを静電像に接することなく対向させて現像することにより地力プリーを防止していること等によって優れた画像が得られるものである。

【0009】 しかし、この方法ではスリーブ上に塗布されたトナー粒子の有するトリボ電荷量のバラツキが生じやすい。又スリーブ上でのトナー粒子の有するトリボ電荷量は、通常の2成分現像法においてトナー粒子が有するトリボ電荷量に比して通常は著しく小さくなる。

【0010】 このような弱くバラツキのある帯電量を保持した磁性トナーが使用されると画像上の欠陥が生じやすくなる。これは弱くバラツキのある帯電量を保持した磁性トナーは、静電引力により現像転写される工程で

1) 弱い帯電量の磁性トナーが潜像担持体上の非画像部

(3)

特開平05-134454

に付着して画像上にカブリが発生する。

【0011】2) 適正帯電量を保持した磁性トナーのみが選択的に現像される現象が発生し、耐久中に画像濃度低下が発生する。

【0012】3) 潜像担持体上及び転写支持体上に弱い付着力でしか付着されないため、例えばコロナ転写の場合、一定のコロナ転写電圧に対しては磁性トナーの電荷が小さいほど転写支持体に弱く付着すると同時に画像(特に縁字)の乱れが生じる。等の現象が発生するためである。

【0013】かかる問題点を解決するために、特開昭61-284771号公報が開示されているが、結着樹脂がビスフェノール系ジオールを用いたポリエステルであるため、低温低湿環境下において耐久中、潜像担持体上に摺擦による傷が発生しやすく、それが原因でクリーニング不良が発生しやすい。

【0014】又、低温低湿環境下において耐久中に、磁性トナーの帯電量の過度の上昇が発生しやすく、それが原因で画像濃度低下や画像上の欠陥が発生しやすい。等の問題点がある。

【0015】また、特開平1-204063号公報においては、耐久中潜像担持体上に摺擦による傷が発生しにくく、磁性トナーの帯電性、定着性、耐ブロッキング性なども良好な磁性トナーを得ることができる。しかしながら、近年の複写機の高速化に対して特開平1-204063号公報の技術を今後の高速複写機に適用させようとする、低温低湿環境条件下での摩擦帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性が十分とはいえず、又カブリ、画像の乱れを伴わずに、画像濃度が高く定着性の十分な良好な画像を安定して形成することは難しい。また、特開平1-204063号公報の技術ではトナーの小粒径化の際に粉砕性を向上させることは難しい。トナー製造時での粉砕性を向上させるためには、単量体組成物中の脂肪族ジオールの割合を増加させなければならない。しかし、単量体組成物中の脂肪族ジオールの割合を増加させると合成されたポリエステルのガラス転移温度、軟化点が低下する。このため、トナーの耐ブロッキング性やオフセットの特性が劣化し、高温高湿環境条件下で耐久を行なうとクリーニングブレード付近で摺擦されたトナーがドラムに融着する等の問題点が発生する。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明における目的は、高速機に適用した際にも安定で均一な帯電性を有する磁性トナーを提供することにある。

【0017】さらに他の目的は、トナーを長期にわたり連続使用した際にも、初期の特性を維持する磁性トナーを提供することにある。

【0018】さらに他の目的は、高温、低温、及び高湿、低湿という環境変化に影響されにくい磁性トナーを

提供することにある。

【0019】さらに他の目的は、高画質画像が得られる磁性トナーを提供することにある。

【0020】さらに他の目的は、長時間の保存でも初期の特性を維持する保存安定性の優れた磁性トナーを提供することにある。

【0021】さらに他の目的は、磁性トナーを製造する際の粉砕性に優れた磁性トナーを提供することにある。

【0022】

10 【課題を解決するための手段及び作用】本発明の特徴とするところは、少なくとも結着樹脂と磁性体を含有する磁性トナーにおいて、該結着樹脂として

(A) 芳香族ジカルボン酸

(B) 3価以上の多価単量体

(C) アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステル

(D) 脂肪族ジオール

を有する単量体組成物を縮重合させたポリエステルを用いる磁性トナーであることを特徴とする。

20 【0023】本発明者らが検討を続けたところ、特定のポリエステル樹脂を結着樹脂として用いることにより上記目的を達成できることを見出した。

【0024】ポリエステルが上記(A)～(D)から成る単量体組成物を縮重合させたポリエステルであり、脂肪族ジオールを用いているためポリエステル構造中に柔軟な分子鎖を付与し分子間凝集力を低下させることができ、摩擦や摺擦の際に受けるエネルギーを分子運動によって吸収、緩和することができる。

30 【0025】従って、磁性トナーの帯電性が環境安定性に優れた効果を得ることができ、低温低湿下での帯電量の過度の上昇を防止し、カブリ、画像の乱れなどが発生せず、画像濃度の高い画像が得られる。

【0026】また、磁性トナーが摩擦や摺擦の際に受けるエネルギーが分子運動によって吸収緩和されるため感光体に対する擦過傷の発生が抑制され、クリーニング不良や画像の乱れが発生せず、感光体の耐久性が向上する。

40 【0027】また、定着時トナーの紙への投離効果が優れるようになるため、低温低湿環境下での定着性を向上させることができる。

【0028】ここで単量体組成物中で脂肪族ジオールは2種類以上を併用することが好ましい。単量体組成物中、脂肪族ジオールが1種の場合、ポリエステル合成時の反応のコントロールが難しくなることが多く、また、合成されたポリエステルの軟化点、ガラス転移温度が低下することが多く、トナーの耐ブロッキング性の低下や高温高湿下での耐久中にドラム融着が発生することが多くなる。

50 【0029】脂肪族ジオールの単量体組成物中での割合が60モル%を超えると、ポリエステル合成時の反応の

(4)

特開平05-134154

コントロールが難しくなり、安定した性能のポリエステルが得られなくなることが多い。また、得られたポリエステルのガラス転移温度、軟化点が低下し、トナーの耐ブロッキング性の低下や高温高湿下での耐久中にトナーのドラム融着が発生することがある。

【0030】脂肪族ジオールの単量体組成物中での割合が45モル%を下まわると上記効果が得られなくなる。

【0031】また、単量体組成物中に芳香族ジカルボン酸が存在するため、得られるポリエステル中に硬直な分子鎖が付与される。このため磁性トナーの耐久性を向上させることができる。

【0032】芳香族ジカルボン酸の単量体組成物中での割合は50モル%以下が好ましい。芳香族ジカルボン酸の単量体組成物中での割合が50モル%を超えるとトナー製造時の粉砕性が劣化する。

【0033】また、単量体組成物中に3価以上の多価単量体が存在するため、得られるポリエステルを3次元網目状構造とすることができ、ポリエステルに適度な弾性を付与させることができる。従って定着時において定着ローラーに対するトナーの反発力が增大するため、耐オフセット性に優れた磁性トナーを得ることができる。

【0034】3価以上の多価単量体の単量体組成物中での割合は40モル%以下が好ましい。

【0035】3価以上の多価単量体の存在比が過剰になるとポリエステル合成時の反応のコントロールが難しくなり、安定した性能のポリエステルが得にくくなる。また、トナー製造時の粉砕性が劣化する。

【0036】3価以上の多価単量体の存在比が過少であると、耐オフセット性が劣化する。

【0037】また、単量体組成物中に、アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステルが存在するため、ポリエステル構造中に柔軟な分子鎖を付与し分子間凝集力を低下させることができ、摩擦や摺擦の際に受けるエネルギーを分子運動によって吸収緩和することができる。アルケルケニルコハク酸を用いた場合の方がアルキルコハク酸を用いた場合よりもより優れた効果が得られるため、アルケニルコハク酸を用いる方がより好ましい。この作用効果は上記脂肪族ジオールにより得られる効果よりも大きい。従って磁性トナーが受ける摩擦や摺擦にたいして、磁性トナーのすべり性を格段に向上させることができる。このため定着ローラーに対する磁性トナーのすべり性が向上し定着ローラーを通過した未定着画像上の磁性トナーは、定着ローラーではなく優先的に紙のほうへ付着するようになり、オフセット発生温度を低下させることなく、最低定着温度を下げる効果を得ることができる。

【0038】しかし、単量体組成物中での割合が10モル%を下まわると最低定着温度の低下に対する効果が薄く、逆に単量体組成物中での割合が25モル%を超えるとガラス転移温度を下げトナーの耐ブロッキング性が低

とする。

【0039】本発明においては、上記(A)～(D)を縮重合させたポリエステルを用いることにより、上記作用のほかに以下の(イ)、(ロ)、(ハ)の作用を得ることができる。

【0040】(イ)上記ポリエステルは、機械的衝撃力に対する抵抗を低下させることができるため、トナー製造時の粉砕性を向上させることができる。

【0041】(ロ)上記ポリエステルは、ガラス転移温度を低下させることなく、軟化点を従来に比して低下させることができる。従ってトナー製造時の凝縮設定温度を低下させることができ、より低コストで磁性トナーを製造することができる。

【0042】(ハ)上記ポリエステルを用いた磁性トナーのスリーブ上帯電量は各環境条件下で耐久を続けても従来に比して非常に安定である。このため転写時の転写効率が向上し、画質面で細線再現性に優れた画像を得ることができる。

【0043】本発明者らは、作用(イ)、(ロ)、(ハ)の原因について以下のように推測している。

【0044】上記(A)～(D)単量体組成物中に、(C)アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステル及び(D)脂肪族ジオールが存在するために、合成されたポリエステル中にもともとガラス転移温度を低下させることのできる化学構造(いわゆるソフトセグメント)を存在させることができる。ここで成分(C)は、側鎖にアルキル基またアルケニル基が存在するため成分(C)を単量体組成物として併用させることにより、合成されたポリエステルの構造中に無定形部分の増加が考えられる。従って、成分(D)は主に結晶性部分でのソフトセグメントを形成し成分(C)は主に無定形部分でのソフトセグメントを形成することが考えられる。ここで、成分(C)、

(D)を併用させることによりポリエステル構造中のソフトセグメントの存在を結晶性部分と無定形部分とにバランスよく存在させることができ、分子運動性のバランスのコントロールが可能となり、上記作用(イ)、

(ロ)、(ハ)を得ることができるものと推測している。

【0045】ここで、酸価(AV)の測定は、サンプル2～10gを200～300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール:トルエン=30:70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10酸性カリウムアルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から、次の計算式(1)で酸価を求める。

【0046】

50

(5)

特開平05-134454

$$\text{酸価} = \text{KOH (ml)} \times N \times 56.1 / \text{試料重量} \cdots (1)$$

(ただしNはN/10 KOHのファクター)

また、水酸基価の測定は、試料を過剰のアセチル化剤、
例えば無水酢酸と加熱してアセチル化を行ない、生成し
たアセチル化物のケン価を測定した後、次の計算式

$$\text{水酸基価} = \frac{A}{1 - 0.00075A} - B \cdots (2)$$

(ただしAはアセチル化後のケン価、Bはアセチル化前
のケン価を表わす)

本発明の結着樹脂のポリエステル軟化点は、80～170℃が好ましい。軟化点が80℃を下まわるとトナーの耐ブロッキング性や耐オフセット性が劣化する。また、軟化点が170℃を上まわるとトナーの定着性が劣化する。

【0048】軟化点の測定では、フローテスターCF T-500型(島津製作所製)を用いる。

【0049】常温常湿下(温度約20～30℃、湿度30～70%RH)でフローテスター測定を行ない、温度-見掛け粘度曲線を得る。得られたフローテスターの温度-見掛け粘度曲線におけるS字曲線の高さをhとするとき、h/2のときの温度を軟化点とした。

【0050】本発明の結着樹脂としてのポリエステルのガラス転移温度T_gは、50～70℃が好ましい。ガラス転移温度が50℃を下まわると、トナーの耐ブロッキング性や耐オフセット性が劣化する。ガラス転移温度T_gが70℃を上まわると定着性が劣化する。

【0051】ここで本発明において、ガラス転移温度T_gの測定は、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定する。

【0052】上記成分(A)～(D)の各々の具体例は次の通りである。

【0053】成分(A)の芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、2,4-トルエンジカルボン酸、3,5-トルエンジカルボン酸、2,5-トルエンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、これらの酸無水物または低級モノアルキルエステル等があげられる。

【0054】成分(B)の3価以上の多価単量体としては、3価以上の多価カルボン酸または3価以上の多価アルコールがあげられる。

【0055】3価以上の多価カルボン酸としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-プタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン

酸等の多価カルボン酸、これらの酸無水物または低級アルキルエステル等があげられる。

【0056】3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ショ糖、1,2,4-プタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-プタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等があげられる。

【0057】成分(C)のアルキルまたはアルケニルコハク酸としては、n-ブチルコハク酸、n-ペンチルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソペンチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等があげられ、これらの酸無水物、低級モノアルキルエステル等があげられる。

【0058】成分(D)の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等があげられる。

【0059】一方、トナーの結着樹脂としては、ポリエステル樹脂以外にスチレン及びその置換体の共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレンとアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとの多元共重合体；その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系

(6)

特開平05-134454

モノマーとのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、石油樹脂、塩素化パラフィン、等を混合して使用できる。

【0060】本発明においては、必要に応じて荷電制御剤を使用することもでき、従来公知の負あるいは正の荷電制御剤が用いられる。

【0061】今日、当該分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものがあげられる。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0062】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で前述したようなモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類；ビスフェノール等のフェノール誘導体類がある。

【0063】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0064】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート。これらを単独であるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0065】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0066】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉末0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0067】又、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じて、疎水化、帯電性コントロールなどの目的

でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0068】他の添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンのごとき滑剤、あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、あるいは例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、または逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0069】また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質をバインダー樹脂100重量部に対し0.5～10重量部程度をトナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

【0070】さらに本発明のトナーは含有される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト、等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等があげられる。

【0071】これらの強磁性体は平均粒子が $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度のものが好ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～150重量部が良い。

【0072】また、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20～150エルステッド、飽和磁化50emu/g、残留磁化2～20emu/gのものが望ましい。

【0073】本発明のトナーに使用しうる着色剤としては任意の適当な顔料または染料があげられる。トナー着色剤は周知であって、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは2～10重量部の添加量がよい。また、同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは

(7)

特開平05-134454

0. 3～3重量部の添加量が良い。

【0074】本発明に係る磁性トナーを作製するには結着樹脂、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、または染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散または溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び分級を行なって本発明に係るところのトナーを得ることができる。さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し本発明に係る磁性トナーを得ることができる。

【0075】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。ま

ず、本発明に使用される結着樹脂の合成例について述べる。後記表1に示す

芳香族ジカルボン酸

3価以上の多価単量体

アルキル又はアルケニルコハク酸又はその酸無水物又はその低級モノアルキルエステル

脂肪族ジオール

を4つロフラスコに入れ、攪拌器、温度計、窒素ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置いた。反応容器内を窒素ガス置換した後、210℃に加熱攪拌し、反応せしめ、合成例1～8の結着樹脂を得た。

【0076】得られた結着樹脂の酸価(AV)、水酸基価(OHV)、軟化点(Tsp)及びガラス転移点(Tg)を、表1に示す。

【0077】

【表1】

(8)

特開平05-134454

結着樹脂の合成例

合 成 例		1	2	3	4	5	6	7	8
芳香族カルボン酸	テレフタル酸	26.0	18.5	7.5	10.0	32.0	26.0	26.5	39.5
	o-ブチルコハク酸	-	3.0	-	-	3.5	-	-	-
アルキル 又はアル ケニルコ ハク酸	イソオクテニ ルコハク酸	5.0	-	5.5	-	4.0	5.0	10.5	-
	n-オクタデシ ルコハク酸	-	-	5.0	14.5	-	-	-	-
	イソドデセニ ルコハク酸	8.5	8.0	-	15.0	-	8.5	8.5	-
3価以上 の多価単 量体	1,2,4-ベンゼ ントリカルボ ン酸	10.5	-	-	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	1,2,4-ベンゼ ントリカルボ ン酸ジエチル エステル	-	20.5	32.0	-	-	-	-	-
脂肪族ジ オール	エチレングリ コール	11.6	-	-	11.6	11.6	50.0	9.6	11.6
	1,2-プロピレ ングリコール	-	16.5	24.0	-	-	-	-	-
	ネオペンチル グリコール	25.4	14.5	-	25.4	25.4	-	23.4	25.4
	1,4-ブタンジ オール	13.0	-	13.4	13.0	13.0	-	11.0	13.0
	ジエチレン グリコール	-	19.0	-	-	-	-	-	-
	トリエチレン グリコール	-	-	12.6	-	-	-	-	-
水酸基価(OHV) (KOHmg/g)		21.6	20.5	17.6	15.0	31.0	28.5	19.3	27.6
酸 価 (AV) (KOHmg/g)		16.1	12.5	14.2	13.2	14.5	11.6	12.4	13.8
ガラス転移点(Tg) (°C)		58.6	54.4	55.8	49.1	71.5	48.9	70.8	57.6
軟 化 点 (Tsp) (°C)		84.8	106.4	107.1	92.1	109.8	78.4	115.4	131.6

ここで各単量体組成物の組成割合はモル%で示した。

合成例1の樹脂

磁性酸化鉄

低分子量ポリプロピレン

負荷電性荷電制御剤

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機で混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、体積平均粒径12μmの黒色微粉体を得た。

【0078】実施例1

100重量部

60重量部

3重量部

2重量部

【0079】この黒色微粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

50 【0080】このトナーを市販のキヤノン製複写機NP

(9)

特開平05-134454

-8580に適用して、常温常湿(23.5℃、60%)、低温低湿(15℃、10%)、高温高湿(32.5℃、85%)の各環境条件下で15万枚の繰り返し画出しを行なった。

【0081】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリープ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。評価結果のまとめを表2に示す。

【0082】またトナーを製造する際の粉砕性の評価は、以下の手順で行なった。

【0083】トナーを製造する際、各種原材料を混合し、熔融混練後混練物を冷却し、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機で微粉砕するが、ジェット気流を用いた微粉砕機の粉砕空気圧を6.0 kgf/cm²に固定したとき、体積平均粒径8.0 μmの微粉体が得られる1時間当たりの粉砕フィード量(kg/hで示す)を粉砕性の指標とした。粉砕性の評価は、粉砕性が3.0 kg/h未満である場合、実用上不可とした。

【0084】ブロッキング性は、約10gのトナーを100ccのポリカップに入れ、50℃で3日間放置したときの凝集具合を目視で判断した。

【0085】また、定着性、オフセット性の評価は、以下の手順で行なった。

【0086】定着性は、低温低湿度環境(15℃、10%)にて評価機を1晩放置し、評価機及びその内部の定着器が完全に低温低湿度環境になじんだ状態から連続200枚の複写画像をとり、その複写画像の200枚目を定着性の評価に用いた。定着性の評価は、画像をシルボン紙で往復10回約100g荷重でこすり、画像のはが

合成例2の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉砕、分級し、体積平均粒径8.0 μmの黒色微粉体を得た。

【0091】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.6重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0092】このトナーを実施例1と同様な評価を行な

合成例3の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉砕、分級し、体積平均粒径8.0 μmの黒色微粉体を得た。

【0095】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎

れを反射濃度の低下率(%)で評価した。

【0087】オフセット性は、定着ローラーのクリーニング機構を取りはずし、何枚の複写で画像が汚れるかあるいはローラーが汚れるかということを耐複写枚数で評価した。

【0088】また、連続して複写を行なった際のクリーニングウェーブの汚れによって、クリーニングウェーブに一度とられたトナーが上ローラーに転移し、複写物を汚染することがあるので、これを評価するために定着ローラーのクリーニング機構を通常の状態にもどし、定着器の設定温度を5℃上げ、連続200枚の複写画像をとった後、30秒間隔で複写画像を1枚ずつ3分送とり、画像汚染が発生するかを調べ、また、定着ローラーのクリーニングウェーブの汚れの状態を評価した。

【0089】本発明において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行なった。すなわち、正確に幅100 μmとした細線のオリジナル原稿を、適正なる複写条件でコピーした画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼックス450粒子アナライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって線幅の測定を行なう。この時、線幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これより、細線再現性の値(%)は、下記式によって算出する。

【0090】

【数2】

$$\frac{\text{測定より求めた複写画像の線幅}}{\text{オリジナルの線幅}(100 \mu\text{m})} \times 100$$

30 実施例2

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

った。

【0093】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリープ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。評価結果のまとめを表2に示す。

【0094】実施例3

100重量部
80重量部
3重量部
2重量部

水性乾式コロイダルシリカ0.6重量部を加え、ヘンシエルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0096】このトナーを実施例1と同様な評価を行なった。

(10)

特開平05-134454

【0097】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地力ブリ、画像の乱れに問題はな

合成例1の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
正荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.1 μ mの黒色微粉体を得た。

【0099】この黒色粉体100重量部に、正荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、正荷電性磁性トナーとした。

【0100】このトナーを市販のキヤノン製複写機NP-5540に適用して、実施例1と同様な評価を行な

合成例2の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
正荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.3 μ mの黒色微粉体を得た。

【0103】この黒色粉体100重量部に、正荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、正荷電性磁性トナーとした。

【0104】このトナーを市販のキヤノン製複写機NP-5540に適用して、実施例1と同様な評価を行な

合成例4の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.0 μ mの黒色微粉体を得た。

【0107】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0108】このトナーを実施例1と同様な評価を行なった。

【0109】常温常湿、低温低湿環境下においては、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地力ブリ、画像の乱

合成例5の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.1 μ mの黒色微粉体を得た。

【0113】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎

く、クリーニング不良も発生しなかった。評価結果のまとめを表2に示す。

【0098】実施例4

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

た。

10 【0101】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地力ブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。評価結果のまとめを表2に示す。

【0102】実施例5

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

た。

【0105】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地力ブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。評価結果のまとめを表2に示す。

【0106】比較例1

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

れに問題はなかったが、高温高湿環境下で耐久中1200枚付近でドラムにトナーが融着し、クリーニング不良が発生した。このため、高温高湿環境下では、1200枚付近で耐久を中止した。

【0110】また、トナーの耐ブロッキング性のレベルが不十分である。

【0111】評価結果のまとめを表2に示す。また、オフセット性において、耐複写枚数が21枚であり、オフセット性が劣る結果が得られた。

【0112】比較例2

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0114】このトナーを実施例1と同様な評価を行なった。

50

(11)

特開平05-134454

【0115】いずれの環境においても、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。

【0116】しかし、粉碎性が2.7kg/hであり粉碎性のレベルが不十分である。また、定着性が32.6

合成例6の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.0 μ mの黒色微粉体を得た。

【0119】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0120】このトナーを実施例1と同様の評価を行なった。

【0121】常温常湿環境下においては、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画

合成例7の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.1 μ mの黒色微粉体を得た。

【0124】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0125】このトナーを実施例1と同様の評価を行なった。

【0126】常温常湿、高温高湿環境下においては、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。

合成例8の樹脂
磁性酸化鉄
低分子量ポリプロピレン
負荷電性荷電制御剤

上記材料を実施例1と同様の方法にて、混合、混練、粉碎、分級し、体積平均粒径12.2 μ mの黒色微粉体を得た。

【0130】この黒色粉体100重量部に、負荷電性疎水性乾式コロイダルシリカ0.4重量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して、負荷電性磁性トナーとした。

【0131】このトナーを実施例1と同様の評価を行なった。

【0132】常温常湿環境下においては、15万枚の繰り返しコピーによってもスリーブ上帯電量は安定し、画

%であり、定着性が劣る結果が得られた。また、オフセット性が、画像汚染、ウェーブ汚れにおいて劣る結果が得られた。

【0117】評価結果のまとめを表2に示す。

【0118】比較例3

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。しかし、高温高湿環境下で耐久中、25000枚付近でドラムにトナーが融着し、クリーニング不良が発生した。このため、高温高湿環境下では25000枚付近で耐久を中止した。

【0122】また、オフセット性は、耐複写枚数が3枚、ウェーブ汚れが△レベルであり、実用上やや問題のあるレベルである。評価結果のまとめを表2に示す。

【0123】比較例4

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

しかし、低温低湿環境下で耐久中、画像の乱れ、カブリともに実用上問題のあるレベルとなり、81000枚付近から画像濃度低下が始まり85000枚耐久時の画像濃度は1.08となったため、85000枚時で耐久を中止した。

【0127】また、耐久中、80000枚付近でクリーニング不良が発生した。

【0128】また、定着性、オフセット性ともに実用上問題のあるレベルである。評価結果のまとめを表2に示す。

【0129】比較例5

100重量部
60重量部
3重量部
2重量部

質に大きな変化はなく、地カブリ、画像の乱れに問題はなく、クリーニング不良も発生しなかった。しかし、低温低湿環境下で耐久中、画像の乱れ、カブリともに問題のあるレベルであり78000枚付近から画像濃度低下が始まり、80000枚耐久時の画像濃度は1.05となったため、80000枚時で耐久を中止した。

【0133】粉碎性は、2.5kg/hであり、実用上問題のあるレベルである。

【0134】定着性は、38.4%であり、実用上問題のあるレベルである。

(12)

特開平05-134454

【0135】オフセット性は、画像汚染が発生し、ウェーブ汚れにおいても実用上問題のあるレベルである。
 【0136】評価結果のまとめを表2に示す。

【0137】
 【表2】

評価結果のまとめ

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
初期画像濃度 *3		1.38	1.35	1.41	1.40	1.36	1.40	1.36	1.45	1.39	1.41
15万枚耐久後画像濃度 *3		1.41	1.39	1.44	1.43	1.41	1.42	1.38	1.45	*1 1.08	*2 1.05
粉碎性 kg/hr		3.5	3.8	4.1	3.6	3.7	4.5	2.7	3.2	3.5	2.4
定着性 %		8.6	12.6	10.5	11.2	12.4	8.1	32.6	9.2	28.1	38.4
オフセット性	耐複写枚数	0	0	0	0	0	21	9	9	15	2
	画像汚染	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	ウェーブ汚れ	○	○	○	○	○	×	×	△	×	×
耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	×	○	×	○	○
画像の乱れ		○	○	○	○	○	○	○	○	△×	×
カブリ		○	○	○	○	○	○	○	○	△×	○
クリーニング性		○	○	○	○	○	×	○	×	×	○
初期細線再現性 *3 %		101	104	102	103	105	103	101	107	108	105
15万枚後細線再現性 *3 %		103	104	103	105	106	104	103	108	*1 64~101	*2 60~92
初期スリーブ上帯電量 *3 $\mu\text{C/g}$		-11.5	-12.1	-10.6	+11.8	+10.8	-12.1	-11.8	-10.6	-12.6	-11.7
15万枚後スリーブ上帯電量 *3 $\mu\text{C/g}$		-12.1	-13.1	-12.6	+12.6	+11.2	-13.4	-12.6	-11.5	*1 -29.6	*2 -32.4

*1 8.5万枚耐久時の画像濃度及び細線再現性及びスリーブ上帯電量

*2 8.0万枚耐久時の画像濃度及び細線再現性及びスリーブ上帯電量

*3 低温低湿環境下での評価結果

評価項目の内、評価基準のランクは○△△××の順で優劣を表わす

【0138】

【発明の効果】本発明では、特定のポリエステルを結着樹脂として用いることにより、特に高速機に適用した際にも、低温低湿環境下での摩擦帯電量が適正であり、耐

久性、クリーニング性に優れ、細線再現性に優れた画像が得られると共に低温低湿環境条件下での定着性、トナー製造時の粉碎性、耐ブロッキング性等に優れる磁性トナーを得ることができる。

(13)

特開平05-134454

フロントページの続き

(72)発明者 城 嘉宣
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 明石 恭尚
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.